

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Februar 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/12158 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 51/265**,
51/25, 57/05, 63/16, 63/26, B01J 8/04, 8/18

101 04 406.2

1. Februar 2001 (01.02.2001) DE

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08002

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **MG TECHNOLOGIES AG** [DE/DE]; Bockenheimer
Landstrasse 73-77, 60325 Frankfurt am Main (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juli 2001 (11.07.2001)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRANZ, Volkev**
[DE/DE]; Kiesstrasse 29, 60486 Frankfurt/Main (DE).
DOMES, Helmüth [DE/DE]; Kölner Strasse 19, 63179
Obertshausen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

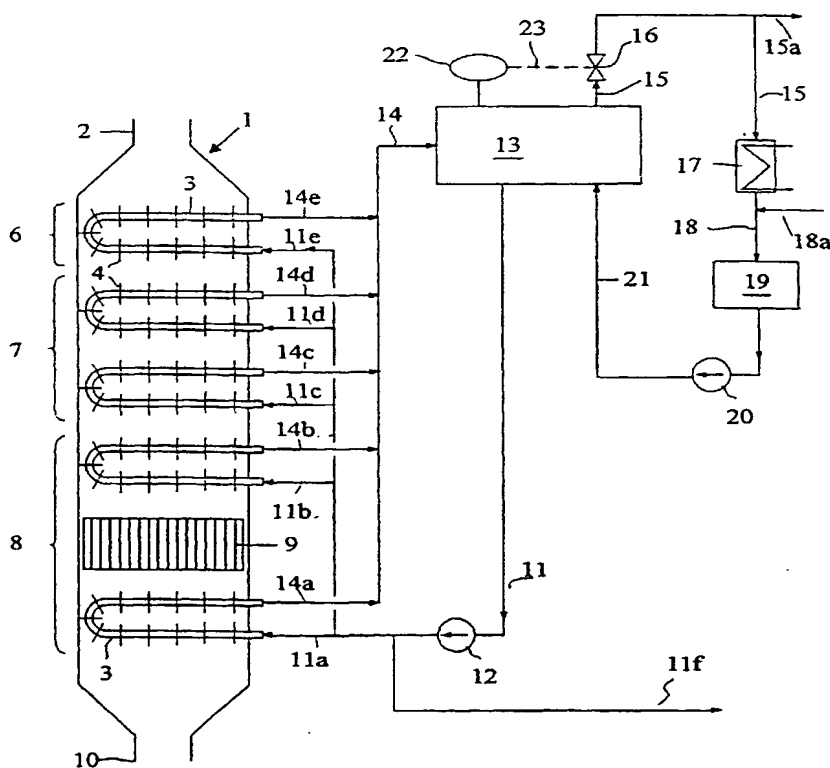
(30) Angaben zur Priorität:
100 38 755.1 9. August 2000 (09.08.2000) DE

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MG TECHNOLOGIES AG**;
Bockenheimer Landstrasse 73-77, 60325 Frankfurt/Main
(DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR CATALYTICALLY PRODUCING ORGANIC SUBSTANCES BY PARTIAL OXIDATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM KATALYTISCHEN ERZEUGEN VON ORGANISCHEN STOFFEN DURCH PARTI-
ELLE OXIDATION



(57) Abstract: The invention relates to a method for catalytically producing organic substances by partial oxidation which is carried out in the gaseous phase in the presence of molecular oxygen at temperatures in the range of from 200 to 500 °C in at least one reactor that is configured as a cooled tubular reactor and that contains a catalyst. A coolant flows through the cooling pipes of the reactor and a gaseous mixed product is removed from the reactor. 40 to 100 % by weight of the total amount of the catalyst of the cooled tubular reactor are disposed on the exterior face of the cooling pipes in the form of a coating. The feedstock mixture containing the feedstock and the molecular oxygen is contacted with the catalytic layers. Preferably, at least half of the cooling pipes are designed as ribbed pipes with ribs projecting from the exterior of the pipe, and the ribs are at least partially coated with the catalyst.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Das Verfahren wird in der Gasphase in Gegenwart von molekularem Sauerstoff bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 500 °C in mindestens einem Reaktor durchgeführt, der als Kühlrohrreaktor ausgebildet ist und einen Katalysator enthält. Die Kühlrohre des Reaktors werden von Kühlflüssigkeit durchströmt und aus dem Reaktor wird ein gasförmiges Produktgemisch abgezogen. 40 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge des Katalysators des Kühlrohrreaktors sind auf der Außenseite der Kühlrohre als Beschichtung angeordnet, wobei das den Einsatzstoff und den molekularen Sauerstoff enthaltende Einsatzgemisch mit den Katalysatorschichten in Kontakt kommt. Vorzugsweise sind mindestens die Hälfte der Kühlrohre als Rippenrohre mit an der Außenseite vorspringenden Rippen ausgebildet, wobei die Rippen mindestens teilweise mit Katalysator beschichtet sind.

**Verfahren zum katalytischen Erzeugen von organischen
Stoffen durch partielle Oxidation**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum katalytischen Erzeugen von organischen Stoffen durch partielle Oxidation eines organischen Einsatzstoffes in Gegenwart von molekularem Sauerstoff bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 500 °C in einem oder mehreren, in Serie geschalteten, einen Katalysator enthaltenden Reaktoren zur Erzeugung eines gasförmigen Produktgemisches.

Die Umwandlung des Einsatzstoffes in das Endprodukt erfolgt hierbei in einem oder mehreren Oxidationsschritten, wobei die einzelnen Moleküle des Einsatzstoffes bei jedem Oxidationsschritt ein oder mehrere Atome Wasserstoff und/oder Kohlenstoff abgeben und auch einzelne Sauerstoffatome binden können. Der abgegebene Kohlenstoff verbindet sich dabei mit Sauerstoff zu Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid, der abgegebene Wasserstoff zu Wasser. Ein Teil des Einsatzproduktes wird hierbei üblicherweise zu Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid total oxidiert, ein anderer Teil zu anderen organischen Stoffen umgewandelt. Der für die Oxidationsreaktion benötigte Sauerstoff wird aus dem Trägergas (üblicherweise in einem Wärmeaustauscher vorgewärmte Umgebungsluft) entnommen. Bedingt durch die verschiedenen Oxidationsreaktionen ist das gesamte Verfahren stark

exotherm. Erfindungsgemäß wird z.B. Phthalsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid aus Butan oder Benzol, Acrylsäure aus Propylen, Essigsäure aus C₄-Kohlenwasserstoffen oder Anthrachinon erzeugt.

Ein typisches und weltweit in großer Menge nach diesem Prinzip erzeugtes Produkt ist Phthalsäureanhydrid (PSA) aus einem Einsatzgemisch, welches Orthoxylol oder Naphthalin und molekularen Sauerstoff in der für Umgebungsluft üblichen oder durch zusätzliche Anreicherung erhöhten Konzentration enthält. Die Erzeugung des PSA geschieht bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 500 °C in einem Katalysator enthaltenden, von Kühlfluid durchströmten Reaktor, aus welchem ein gasförmiges, PSA- Dampf enthaltendes Produktgemisch abgezogen wird. Diese PSA-Erzeugung wird im weiteren beispielhaft für alle durch katalytische partielle Oxidation in der Gasphase erzeugbaren organischen Produkte dargestellt, wobei man auch mehrere, in Serie geschaltete Reaktoren einsetzen kann.

Ein Verfahren dieser Art mit einem Vielrohrreaktor ist aus dem US-Patent 4 592 412 bekannt. Hierbei enthält der Reaktor eine Vielzahl vertikaler Rohre, in welchem sich der körnige Katalysator befindet. Der Katalysator auf Vanadiumpentoxid- Basis kann auch aus mit katalytischer Masse beschichteten Trägerkörpern gebildet sein. Die zahlreichen, den Katalysator enthaltenden Rohre sind auf ihrer Außenseite von einem Kühlfluid umströmt, um die durch die exotherme Reaktion frei werdende Wärme abzuführen. Beim bekannten Verfahren verwendet man vorzugsweise eine Salzschnmelze als Kühlfluid, welche aber aufwendige und dadurch teure Apparaturen notwendig macht.

Neben hohen Investitionskosten ist der vorbeschriebene Vielrohrreaktor auch aus verschiedenen anderen Gründen problematisch. Durch hohes Gewicht und große Abmessungen des Reaktors (150 bis 250 t und 7 bis 9 m Durchmesser allein für das Rohrbündel bei üblichen Reaktorgrößen) sind kostenintensive Spezialtransporte erforderlich. Erforderliches Vormaterial in nicht handelsüblichen Abmessungen sowie arbeitsintensive Fertigung bedingen lange Lieferzeiten bei der Reaktorherstellung. Die regellose Schüttung des Katalysators in den einzelnen Rohren verursacht einen großen gaseitigen Druckverlust verbunden mit einem hohen Energieaufwand für die Förderung des Einsatzgases. Außerdem sind mit dieser Bauart eine Reihe weiterer, meist verfahrenstechnisch oder reaktionstechnisch bedingter Probleme verbunden, auf die im folgenden näher eingegangen wird.

Moderne Hochleistungskatalysatoren erfordern sehr gleichmäßige Temperaturen zur Entfaltung hoher Selektivität und Erzielung einer langen Lebensdauer. Die zulässige Temperaturabweichung des Kühlfluids innerhalb des die Rohre umgebenden Raumes ist daher eng begrenzt. Dies erfordert beim bekannten Verfahren große Umwälzmengen des Kühlfluids verbunden mit hohem Energie- und Investitionskostenaufwand für dessen Umwälzpumpen.

Typischerweise erfolgt bei allen bekannten Oxidationsverfahren, die mit einem Reaktor mit ortsfest eingebautem Katalysator (Festbett) arbeiten, die Umsetzung des Einsatzmaterials in das Endprodukt und die damit verbundene Wärmeentwicklung über die gesamte Katalysatorfüllung sehr ungleichmäßig, denn man stellt fest, dass beispielsweise beim PSA-Prozess mehr als 90 % der Reaktionswärme auf die eintrittsseitige Hälfte der Katalysatorfüllung (Hauptreaktionszone) entfallen. Beim Reaktor nach dem bekannten Verfahren bilden sich, bedingt durch schlechten Wärmetransport zwischen Katalysator und Rohrwand, im Katalysator der Hauptreaktionszone Reaktionstemperaturen weit oberhalb der Temperatur der Rohrwand aus, während in der austrittsseitigen Hälfte der Katalysatorfüllung (Nachreaktionszone) die Reaktionstemperatur sehr nahe bei der des Kühlfluids liegt. Meist bildet sich in der eintrittsseitigen Katalysatorhälfte ein sogenannter hot spot aus, dessen Temperatur nahe an die Selbstentzündungstemperatur des Produkts reichen kann. Damit ist selbst bei geringfügigen Schwankungen der Reaktionsbedingungen die Gefahr einer Zündung des Gases mit teilweiser oder totaler Schädigung des Katalysator durch Überhitzung gegeben. Bei hohen Temperaturen im Katalysator kann außerdem ein Rückkoppelungseffekt den Prozess der Überhitzung beschleunigen, denn mit einer Erhöhung der Reaktionstemperatur steigt erfahrungsgemäß auch die Aktivität des Katalysators und damit auch die Menge oxidierten Einsatzproduktes, wobei die zusätzliche Wärmeerzeugung leicht zum Erreichen der Selbstentzündungs- Temperatur des Gases führen kann. Mit der Steigerung der Aktivität sinkt außerdem die Selektivität des Katalysators, d.h. die Produktausbeute nimmt ab und es werden mehr Nebenprodukte gebildet.

Für die Wirtschaftlichkeit der PSA-Herstellung ist es vorteilhaft, ein Reaktor- Einsatzgas mit einer möglichst hohen Konzentration an Einsatzstoffen zu verwenden. Hierbei können für Anlagen gleicher Leistung kleinere und damit billigere Apparaturen eingesetzt werden. Beim bekannten Verfahren behindert die vorbeschriebene Gefahr der Überreaktion des

Katalysators jedoch Steigerungen der Konzentration in dem für die Wirtschaftlichkeit wünschenswerten Maße.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren weiter zu entwickeln und bei verbesserter Betriebssicherheit und kostengünstigerem Betrieb die Produktausbeute zu steigern. Hierbei soll nicht nur mit einem Reaktor sondern auch mit mehreren, in Serie geschalteten Reaktoren gearbeitet werden können, um z.B. vorhandene Anlagen erweitern zu können.

Erfindungsgemäß gelingt dies dadurch, dass mindestens ein Reaktor als Kühlrohrreaktor mit von Kühlfluid durchströmten Kühlrohren ausgebildet ist, wobei im Kühlrohrreaktor 40 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge des Katalysators auf der Außenseite der Kühlrohre als Beschichtung angeordnet ist und das den Einsatzstoff und den molekularen Sauerstoff enthaltende Einsatzgemisch mit den Katalysatorschichten in Kontakt kommt. Ein Teil der gesamten Katalysatormenge kann auch auf ungekühlten Flächen im Kühlrohrreaktor angebracht sein.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt der Erfindung besteht darin, dass zur Abführung der Reaktionswärme im Kühlrohrreaktor eine verdampfbare Flüssigkeit anstelle der beim bekannten Röhrenreaktor üblichen Salzschnmelze verwendet wird, z.B. kann man Diphyll als Kühlfluid verwenden. Nachfolgend wird teilweise die Herstellung von PSA angesprochen, doch gelten die Erläuterungen analog auch für die Herstellung anderer Stoffe.

Vorzugsweise bildet man im Kühlrohrreaktor mindestens die Hälfte der Kühlrohre als Rippenrohre mit an der Außenseite vorspringenden Rippen aus, wobei die Rippen mindestens teilweise mit Katalysator beschichtet sind. Durch die Verwendung von Rippenrohren anstelle von glatten Rohren lässt sich die katalytisch aktive Oberfläche erheblich vergrößern, ohne den Rohrdurchmesser oder die Anzahl der Rohre zu erhöhen. Zweckmäßigerweise sorgt man dafür, dass mindestens 10 Gew.-% der gesamten Katalysatormenge als Beschichtung auf den Rippen aufgebracht ist. Die Katalysator- Beschichtungen weisen zumeist Schichtdicken im Bereich von 0,05 bis 5 mm auf.

Die Beschichtung der Kühlrohre mit Katalysatormasse ergibt einen verbesserten Wärmeübergang vom Katalysator auf und durch die Rohrwand zum Kühlfluid. Damit lassen

sich im Kühlrohrreaktor in der Hauptreaktionszone die hohen, für das bekannte Verfahren ungünstigen Reaktionstemperaturen erheblich verringern.

Ein weiterer Vorteil des Kühlrohrreaktors liegt darin, dass sich durch die Verwendung außen berippter Rohre die gasseitige Wärmeaustauschfläche in wirtschaftlicher Weise auf ein Mehrfaches der üblichen Fläche der beim bekannten Verfahren verwendeten Reaktoren vergrößern lässt. Durch eine Vergrößerung der Fläche lässt sich die Reaktionswärme leichter und mit geringerem Temperaturgefälle abführen, was zu einer zusätzlichen Erniedrigung der Reaktionstemperaturen führt. Durch Erniedrigung der Reaktionstemperaturen lässt sich bei Oxidationsreaktionen üblicherweise die Katalysator-Selektivität und damit die Produktausbeute erhöhen. Die Betriebssicherheit erhöht sich dabei in dem Maße, in dem der Abstand zwischen Katalysatortemperatur und Selbstentzündungstemperatur des Gases erhöht werden kann.

Ein weiterer erheblicher Vorteil der in den beiden vorstehenden Absätzen beschriebenen Erniedrigung der Reaktionstemperatur liegt in der Möglichkeit, die Konzentration der Einsatzstoffe im Trägergas weit über die beim bekannten Verfahren möglichen Konzentrationen ohne Gefahr der Überreaktion zu erhöhen, da die Reaktionstemperatur in ausreichend sicherem Abstand zur Selbstentzündungstemperatur des Gases gehalten werden kann. Die sich hieraus ergebende Verringerung der zu fördernden Trägergasmenge ergibt auch eine Energieeinsparung für den Betrieb des Trägergasgebläses, für die Vorwärmung des Trägergases und beim Abkühlen des Produktgemisches zur Produktabscheidung.

Eine zusätzliche Energieeinsparung ergibt sich durch die erfindungsgemäße Anordnung der Katalysatormasse auf den Rippenflächen der Kühlrohre. Dies führt zu einer erheblichen Verringerung des gasseitigen Druckverlustes über den gesamten Kühlrohrreaktor verglichen mit dem beim bekannten Vielrohrreaktor üblichen Prinzip der regellosen Füllung mit Katalysatorkörpern. Neben der beschriebenen Energieeinsparung ergibt sich auch eine Kostenminderung beim zur Förderung des Trägergases benötigten Gebläse und dessen Antrieb; das Gebläse kann aufgrund des geringeren Förderdruckes einfacher und billiger konstruiert und gebaut werden, der Antrieb aufgrund des geringeren Energiebedarfs kleiner ausgeführt werden.

Im Kühlrohrreaktor lässt sich der Austausch von altem, verbrauchtem Katalysator gegen neuen Katalysator in kürzerer Zeit durchführen als im Vielrohrreaktor, bei dem jedes Rohr einzeln mit großer Genauigkeit gefüllt werden muss. Bei dem der Erfindung zugrunde liegenden Prinzip lassen sich die einzelnen Rohrbündel aus dem Reaktor herausziehbar ausführen, wodurch sich in zeit- und kostensparender Weise Rohrbündel mit verbrauchtem Katalysator durch neu beschichtete Rohrbündel austauschen lassen. Durch die Ziehbarkeit der Bündel erleichtert sich auch die Entfernung der verbrauchten Katalysatormasse und die darauffolgende Neubeschichtung, die ohne Stillstand des Reaktors beispielsweise im Werk des Katalysatorherstellers durchgeführt werden kann. Die Rohrbündel lassen sich leicht in Standardgröße fertigen, wodurch ermöglicht wird, dass die neu beschichteten Bündel in einem Reaktor eines anderen Anlagenbetreibers wiederverwendet werden können.

Angesichts der im Reaktor-Eintrittsteil anfallenden großen Reaktionswärme ist es für die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens von erheblicher Bedeutung, die Anzahl der Kühlrohre gering zu halten. Dies gelingt z.B. durch Verwendung eines Werkstoffs mit höherer Wärmeleitfähigkeit als Stahl (z.B. Kupfer) für die Rippen in der Hauptreaktionszone. Hierdurch lassen sich relativ große Rippen von geringer Dicke einsetzen, wodurch man geringe Temperaturunterschiede zwischen Rippenrand und Kernrohr erreichen kann.

In der Nachreaktionszone des Kühlrohrreaktors, wo erheblich weniger Reaktionswärme anfällt, können dagegen Stahlrippen gleicher Abmessung wie in der Hauptreaktionszone verwendet werden. Dies hat den zusätzlichen Vorteil gleicher geometrischer Verhältnisse in allen Teilen des Reaktors.

Für die Wärmeübertragungseigenschaften eines berippten Rohres ist außer den Abmessungen und dem Werkstoff auch die Form der einzelnen Rippe von Bedeutung. Eine runde Rippe hat beispielsweise eine günstigere Temperaturverteilung als eine Rippe in quadratischer oder rechteckiger Form. Diese Form eignet sich daher insbesondere für Zonen des Reaktors mit hoher Wärmebelastung. Dagegen lassen sich bei quadratischer oder rechteckiger Form größere Wärmeaustauschflächen pro Volumeneinheit unterbringen. Dies ist wiederum vorteilhaft in Zonen mit niedriger Wärmebelastung. Bei Verwendung rechteckiger Rippen kann es vorteilhaft sein, Rippenlänge und Breite etwa im Verhältnis 2 : 1 zu wählen, so dass jede Rippe mit beiden Schenkeln des U-Rohres verbunden werden kann. Bei extrem hoher

Wärmebelastung kann auch eine Rippe mit variabler Dicke von Vorteil sein, d.h. die Rippendicke ist dann nahe dem Kernrohr am größten und nimmt zum Rand hin stetig ab.

Insbesondere im Austrittsbereich des Kühlrohrreaktors ist es nicht an allen Stellen erforderlich, dass der Katalysator durch ein Kühlfluid intensiv gekühlt wird. Deshalb kann es zweckmäßig und wirtschaftlich sein, wenn sich 5 bis 40 Gew.-% der gesamten Katalysatormenge auf ungekühlten Flächen aus Metall oder anderen geeigneten Stoffen befinden. Hierbei kann es von Vorteil sein, das Reaktionsgas abwechselnd über ungekühlte und gekühlte katalytisch beschichtete Flächen zu leiten.

Einer der hauptsächlichen Vorteile bei der Verwendung eines verdampfenden Kühlfluids im Kühlrohrreaktor gegenüber der beim bekannten Vielrohrreaktor üblichen Salzsäure ist die gleichmäßige, nur vom Druck des Fluids abhängige Temperatur bei gleichzeitig besserem Wärmeübergang. Da die Wärmeaufnahme vorteilhafterweise durch Verdampfung und nicht durch Temperaturerhöhung wie bei der Salzsäure geschieht, spielt die Umwälzmenge des Kühlfluids keine maßgebliche Rolle, solange jedem Kühlrohr zumindest so viel Flüssigkeit zugeleitet wird, wie zur erforderlichen Wärmeabfuhr verdampft werden muss.

Wenn das umgewälzte Kühlfluid auf die einzelnen Kühlrohre verteilt wird, kann sich das nachstehend beschriebene Verhalten des Fluids als problematisch erweisen:

Durch die unterschiedliche Menge an zu verdampfendem Kühlfluid in den Kühlrohren unterschiedlicher Reaktionszonen bilden sich unterschiedliche Druckverluste im Inneren der Kühlrohre aus, wobei in Zonen hoher Wärmeübertragung mit hoher Dampfentwicklung ein hoher Druckverlust und in Zonen niedriger Wärmeübertragung mit niedriger Dampfentwicklung ein geringer Druckverlust entsteht. Wenn alle Kühlrohre kühlmittelseitig parallel angeordnet sind, ergibt sich dadurch eine geringere Durchströmung der Rohre mit hoher Dampfentwicklung als von Rohren mit geringer Dampfentwicklung. Für das Verfahren ist aber gerade eine höhere Durchströmung von Rohren mit hoher Dampfentwicklung als bei Rohren mit geringer Dampfentwicklung vorteilhaft. Dies wird zweckmäßigerweise durch Einsatz von Drosselkörpern unterschiedlichen Strömungswiderstandes auf der Eingangs- oder Ausgangsseite eines jeden einzelnen Rohres erreicht. Dabei wird der Strömungswiderstand der Drosselkörper der erwarteten Dampfentwicklung des jeweiligen Rohres in sinnvoller Weise angepasst.

Ein weiterer Vorteil bei Verwendung eines verdampfenden Kühlfluids besteht darin, dass die in den Kühlrohren gebildeten Dämpfe des Kühlfluids nach Abscheidung der Flüssigphase in der Dampftrommel als Heizmedium in anderen Teilen der PSA-Anlage verwendet werden können. Besonders vorteilhaft ist hierbei das hohe Temperaturniveau des zur Verfügung stehenden Dampfes. Hierdurch können aufwendige und teure Heizungseinrichtungen, z.B. eine Elektroheizung oder ein befeuertes, separates Wärmeträgersystem, welches für Temperaturen von mindestens 300 °C ausgelegt sein muss, in einfacher Weise ersetzt werden. Hierdurch ergeben sich erhebliche Einsparungen bei den Investitions- und Betriebsmittelkosten.

Für das Verfahren kann es vorteilhaft sein, die verschiedenen Reaktionszonen bei unterschiedlichen Temperaturen zu betreiben. Dies kann z.B. durch Anschluss des Reaktors an zwei oder mehrere getrennte Kühlsysteme erfolgen. Das Kühlfluid kann hierbei von gleicher oder unterschiedlicher Stoffzusammensetzung sein.

Der Kühlrohrreaktor kann vom Einsatzgemisch im wesentlichen horizontal oder im wesentlichen vertikal (von oben nach unten oder umgekehrt) durchströmt werden. Bei einer Ausgestaltung des Reaktors mit vertikaler Durchströmung wird Platz gespart und die Kühlrohre können als U-Rohre ohne Schweißnaht zum Gasraum ausgeführt und so im Reaktor eingeschweißt werden, dass bei der Leckage einer Schweißnaht kein Kühlfluid in den Gasraum gelangen kann.

Der Kühlrohrreaktor kann allein oder in Serie geschaltet mit einem oder mehreren anderen Reaktoren eingesetzt werden, die dem Kühlreaktor vorgeschaltet und/oder nachgeschaltet sein können. Nur beispielsweise seien hier der Vielrohrreaktor, der Wirbelschichtreaktor und der Flüssigphasenreaktor genannt.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens unter Verwendung eines Kühlrohrreaktors werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Es wird hierbei auf die PSA-Herstellung Bezug genommen, doch kann in analoger Weise auch ein anderer Stoff erzeugt werden.

Es zeigt:

Fig. 1 ein Fließschema des Verfahrens;

Fig. 2 einen Kühlrohr-Abschnitt im Längsschnitt in vergrößerter Darstellung,

Fig. 3 ein Fließschema des Verfahrens mit zwei getrennten Kühlkreisläufen und

Fig. 4 ein Fließschema des Verfahrens mit zwei Reaktoren.

In den Kühlrohrreaktor (1) strömt gemäß Fig. 1 durch den oberen Einlass (2) das dampfförmige Einsatzgemisch, welches Orthoxylol oder Naphthalin und molekularen Sauerstoff enthält. Im Reaktor befindet sich der Katalysator (5) zu mindestens 40 Gew. -% als Beschichtung auf der Außenseite von zahlreichen Kühlrohren (3), vergleiche auch Fig. 3 und 4, auf denen ringförmige Rippen (4) angeschweißt sind. In Fig. 2 ist ein solches Rohrstück dargestellt, welches auf der Außenseite mit der punktiert angedeuteten Katalysator-Beschichtung (5) versehen ist.

Der Reaktor (1) der Fig. 1 weist eine Vorwärmzone (6), eine Hauptreaktionszone (7) und eine Nachreaktionszone (8) auf, wo jeweils etwas andere Temperaturen herrschen. Durch diese Zonen strömt das Einsatzgemisch abwärts und vorbei an den mit Katalysator beschichteten Rohren. Das dampfförmige Produktgemisch, welches PSA- Dampf enthält, verlässt den Reaktor (1) durch den Auslass (10) und wird dann in an sich bekannter, nicht dargestellter Weise (z.B. US-Patent 4 592 412) gekühlt.

Alle Zonen (6, 7, 8) weisen Bündel von Rippenrohren (3) auf, die von Kühlfluid durchströmt werden. Neben den gekühlten Rohren gibt es auch noch ungekühlte metallische oder nichtmetallische Flächen (9) mit Katalysator-Beschichtung, die vor allem zur Nachreaktionszone (8) gehören. Die Bündel der Vorwärmzone (6) im Eingangsbereich des Reaktors (1) können dagegen wahlweise katalytisch beschichtet oder unbeschichtet sein.

Die einzelnen Rohrbündel können entweder herausziehbar im Reaktor eingebaut werden oder mit diesem verschweißt sein. Die verschiedenen Teile eines Rohrbündels werden zum Beispiel unlösbar miteinander verbunden und die Katalysatorbeschichtung wird am fertigen Bündel vorgenommen, was in der Zeichnung nicht im einzelnen dargestellt ist. Der größte

Teil der Länge der Kühlrohre verläuft horizontal im Reaktor entsprechend einer liegenden U-Form der Rohre, wodurch Schweißstellen im Gasraum vermieden werden. Auch wird dadurch das Problem der Thermospannungen durch Wärmedehnung weitgehend vermieden.

Das Kühlfluid kommt als Flüssigkeit aus der Leitung (11) aus einer Dampftrommel (13) und wird durch die Pumpe (12) über die Leitungen (11a bis 11e) auf die verschiedenen Rohre verteilt. Zweckmäßigerweise tritt das Kühlfluid als Flüssigkeit von unten in die Kühlrohre (3) ein und verdampft teilweise in den Kühlrohren, wodurch die Verdampfungswärme zum Kühlen genutzt wird. Als geeignetes Kühlfluid kann zum Beispiel Diphyl verwendet werden, ein synthetisches Wärmeträgeröl. Teilweise verdampftes Kühlfluid verlässt die Rohre (3) durch die Leitungen (14a bis 14e) und strömt durch die Leitung (14) zur Dampftrommel (13).

Kühlfluid- Dampf zieht in der Leitung (15) über das Drosselventil (16) ab und wird in einem Wärmeaustauscher (17) gekühlt. Das gebildete Kondensat gelangt in der Leitung (18) zu einem Zwischenbehälter (19) und wird dann über die Pumpe (20) und die Leitung (21) zurück in die Dampftrommel (13) geführt. Eine Druckregelung (22) überwacht den Druck in der Dampftrommel (13) und hält ihn auf einem vorgegebenen Wert etwa konstant, wobei bei Bedarf über die Signalleitung (23) das Drosselventil (16) angesteuert wird. Durch den etwa konstanten Druck wird die Temperatur des flüssigen Kühlfluids in der Leitung (11) und des teilweise verdampften Kühlfluids in den Kühlrohren (3) auf der gewünschten Temperatur gehalten, die üblicherweise im Bereich von etwa 300 bis 400°C liegt, wenn Diphyl als Kühlfluid verwendet wird.

Wenn man mit zwei Reaktoren arbeitet, z.B. wenn eine Anlage erweitert wird, befindet sich der andere Reaktor entweder vor dem Einlass (2) oder nach dem Auslass (10) des Kühlrohrreaktors (1).

Fig. 3 zeigt den gleichen Reaktor wie Fig. 1, der nun jedoch an zwei getrennte Kühlkreisläufe angeschlossen ist. Hierdurch kann die Nachreaktionszone (8) des Reaktors mit Temperaturen, die unabhängig von den Temperaturen der Hauptreaktionszone (7) sind, betrieben werden. Hierbei werden die Kühlrohre (3) der Hauptreaktionszone (7) wie in Fig. 1 dargestellt, mit Kühlfluid über die Leitungen (11c bis 11e) aus der Dampftrommel (13) versorgt. Die Kühlrohre (3) der Nachreaktionszone (8) erhalten dagegen Kühlfluid aus der zweiten Dampftrommel (26), wobei die Temperaturen der Kühlfluide in beiden Dampftrommeln (13

und 26) unterschiedlich sein können. Teilweise verdampftes sowie unverdampftes Kühlfluid gelangt über die Leitungen (27a, 27b) in die Sammelleitung (27) und von dort in die Dampftrommel (26). Die Druckhaltung der Dampftrommeln (13 und 26), die Kondensation und Rückführung des kondensierten Kühlfluids geschieht in gleicher Weise wie bereits bei Fig. 1 beschrieben.

In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens wird ein Teil der erzeugten Reaktionswärme für die Beheizung von Einrichtungen der PSA-Anlage genutzt, welche sich außerhalb des Reaktorbereichs befinden, beispielsweise in der thermischen Vorbehandlung und der Destillation des rohen PSA. Hierzu kann Kühlfluid wahlweise in Dampfform über die Leitung (15a) oder flüssig über die Leitung (11f) abgezogen und zu den zu beheizenden Einrichtungen geleitet werden. Der kondensierte Dampf bzw. die abgekühlte Flüssigkeit wird anschließend über die Leitung (18a) in den Reaktor- Kühlkreislauf zurückgeführt.

Fig. 4 zeigt einen ähnlichen Kühlrohrreaktor (1) wie Fig. 1, jedoch ohne die Vorwärmzone (6) und Hauptreaktorzone (7). Diesem Kühlrohrreaktor ist ein anderer Reaktor, im vorliegenden Fall ein Vielrohrreaktor herkömmlicher Bauart, vorgeschaltet, in dem die Vorwärmung des Einsatzgases und die Hauptreaktion ablaufen. Dieser andere Reaktor wird in der weiteren Beschreibung der Fig. 4 sowie im Beispiel 2 als Röhrenreaktor bezeichnet.

In diesen Röhrenreaktor (31) strömt durch den Einlass (32) das dampfförmige Einsatzgemisch, welches Orthoxylol oder Naphthalin und molekularen Sauerstoff enthält. Im Röhrenreaktor (31) befindet sich der Katalysator (34) in körniger Form im Inneren zahlreicher indirekt gekühlter Rohre (33).

Zur Wärmeabfuhr und Temperaturregelung dient ein Kühlfluid, beispielsweise eine Salzsäure, die in den unteren Teil des Röhrenreaktors (31) über die Leitung (35) eintritt, diesen auf der Außenseite der Rohre durchströmt und über die Leitung (36) am oberen Ende wieder verlässt. Auf eine eingehende Darstellung und Beschreibung der Einrichtung zur Förderung und Rückkühlung des Kühlfluids wird an dieser Stelle verzichtet, da es bekannt ist.

Der Röhrenreaktor (31) weist eine Vorwärmzone (6) und eine Hauptreaktionszone (7) auf. Durch diese Zonen strömt das Einsatzgemisch abwärts innerhalb der mit Katalysator (34)

gefüllten Rohre (33). Das dampfförmige Produktgemisch, welches PSA-Dampf enthält, dazu auch erhebliche Mengen an unreaktiertem Einsatzprodukt sowie mögliche Zwischenprodukte, verlässt den Röhrenreaktor (31) durch den Auslass (37) und gelangt durch die Leitung (38) zum Kühlrohrreaktor (1) zur weiteren Umsetzung.

In den Reaktor (1) strömt durch den oberen Einlass (2) das dampfförmige Gemisch aus dem Röhrenreaktor (31). Im Reaktor (1) befindet sich der Katalysator zumindest teilweise auf der Außenseite von zahlreichen Kühlrohren (3), wie unter Fig. 1 beschrieben. Im Unterschied zu Fig. 1 weist der Reaktor (1) der Fig. 4 jedoch nur die Nachreaktionszone (8) auf, da sich die Vorwärmzone (6) und Hauptreaktionszone (7) bereits im Röhrenreaktor (31) befinden. Das dampfförmige Produktgemisch, welches PSA-Dampf enthält, aber praktisch frei ist von unreaktiertem Einsatzprodukt oder möglichen Zwischenprodukten, verlässt den Reaktor (1) durch den Auslass (10) und wird dann in an sich bekannter, nicht dargestellter Weise (z.B. US-Patent 4 592 412) gekühlt.

Die Wärmeabfuhr und Temperaturregelung des Reaktors (1) der Fig. 4 geschieht in gleicher Weise wie bei Fig. 1 beschrieben mit Hilfe eines teilweise verdampften Kühlfluids.

Beispiel 1:

Man arbeitet mit einer Verfahrensführung mit nur einem Reaktor entsprechend Fig. 1. Der Kühlrohrreaktor (1) ist ausgelegt für einen stündlichen Volumenstrom auf 180 °C vorgewärmte Luft in einer Menge von 60.000 m³ im Normzustand, die mit 6000 kg Orthoxylol als Einsatzstoff in dampfförmigem Zustand gemischt ist. Die Temperatur des in den Reaktor durch den Einlass (2) eintretenden Gasgemisches beträgt 150 °C. Das eingesetzte Orthoxylol wird in der Hauptreaktionszone (7) zu 90 % und der Rest wird in der Nachreaktionszone (8) in das Endprodukt PSA und die Nebenprodukte umgesetzt.

Der Reaktor ist senkrecht angeordnet, wobei das Gas von oben her eintritt. Der Reaktor hat eine rechteckige Form von 3200 mm Breite und 3100 mm Tiefe, die Höhe beträgt etwa 6 Meter, wobei hierbei die Bauhöhen der gasseitigen Hauben am Eintritt und Austritt mit eingeschlossen sind. Im Inneren des Reaktors sind jeweils 2 Rippenrohr-Wärmeaustauscherbündel in gleicher Höhe nebeneinander angeordnet.

Das eintretende Gasgemisch durchströmt zunächst die Vorwärmzone (6), die aus einem Paar parallel angeordneter Rippenrohr-Wärmeaustauscherbündel in U-Form aus Stahl ausgeführt ist, und wird hierbei auf 250 °C erwärmt. Die Rohre (3) der Bündel sind von flüssigem Diphyl durchströmt, das mit einer Temperatur von 370 °C in die Rohre eintritt (11e) und sich beim Durchströmen der Rohre auf etwa 320 °C am Austritt (14e) abkühlt.

Das vorgewärmte Einsatzgas durchströmt anschließend die Hauptreaktionszone (7), die aus 15 Paaren parallel angeordneter Rippenrohr-Wärmeaustauscherbündel in U-Form besteht, welche auf ihrer äußeren Oberfläche mit einer katalytischen Masse beschichtet sind. Diese besteht hauptsächlich aus Vanadiumpentoxid und Titandioxid. Beim Kontakt des Gasgemisches mit dem Katalysator reagiert das darin enthaltene Orthoxylol mit dem ebenfalls enthaltenen Sauerstoff zu PSA und anderen Nebenprodukten, wobei Reaktionswärme freigesetzt wird. Die Rohre (3) sind im Inneren von Diphyl durchströmt, welches durch Verdampfen die Reaktionswärme aufnimmt, wodurch die Katalysatortemperatur gleich gehalten werden kann. Jedes Bündel ist mit 21 parallel angeordneten U-Rohren (3) bestückt. Die U-förmigen Rippenrohre haben einen Außendurchmesser von 30 mm und eine Wandstärke von 2 mm, die gerade Rohrlänge ist 3,0 m. Die Rippen haben 60 mm Außendurchmesser und 0,5 mm Dicke. Der Werkstoff für Rippen und Kernrohre ist Kupfer. Der Abstand zweier benachbarter Rippen beträgt 1,5 mm, so dass jedes U-Rohr 3000 Rippen aufweist. Die mit einer katalytischen Beschichtung versehene Rippenoberfläche eines jeden Bündels beträgt 273,1 m².

Die bei einer erwarteten Umsetzung des eingesetzten Orthoxylols von 90 % abzuführende Wärmeleistung aller Rippenrohre der Hauptreaktionszone (7) beträgt etwa 22600 kW. Bedingt durch die erforderlichen Temperaturdifferenzen zum Wärmetransport innerhalb der Rohrwand und in der Rippe sowie zwischen Rohrwand und dem verdampfenden Diphyl steigt die Temperatur von der Rohrrinnenseite zum Rippenrand hin an. Sie beträgt bei diesem Beispiel 370 °C für die verdampfende Flüssigkeit, 374 °C für die Rippe am Rippenfuß und 384 °C am Rippenrand. Durch eine günstige, jeweils um 180 °C versetzte Anordnung eines jeden Bündelpaares gegenüber dem im Gasstrom vorhergehenden und nachfolgenden beträgt die Bauhöhe der gesamten Hauptreaktionszone 1950 mm.

Das Reaktionsgasgemisch durchströmt anschließend die Nachreaktionszone (8), in welcher das noch verbliebene Orthoxylol umgewandelt wird. Die hierbei erzeugte Reaktionswärme beträgt etwa 2500 kW. Die Nachreaktionszone besteht aus 20 Rippenrohr-Wärmeaustauscherbündeln und 10 Elementen ohne Kühlung aus katalytisch beschichteten monolithischen Keramikkörpern in Wabenform (9). Die Rippenrohr-Wärmeaustauschbündel sind hierbei in Ausführung, Abmessung und Anordnung weitgehend identisch mit den für die Hauptreaktionszone (7) eingesetzten Bündeln mit den Unterschied, dass für die Nachreaktionszone die Dicke der Rippen 1 mm beträgt und die Bündel vollständig aus Stahl bestehen. Die Bündel sind wie bei der Hauptreaktionszone paarweise versetzt angeordnet. Den untersten 5 Bündelpaaren ist jeweils eine Lage ungekühlter Elemente aus Monolithkörpern nachgeschaltet.

Die Diphyl-Umwälzpumpe (12) saugt das für die einzelnen Reaktorzonen benötigte flüssige Diphyl aus einer Dampftrommel (13) an, welche in 11 m Höhe oberhalb der Pumpe aufgestellt ist. Sie fördert zu den einzelnen Reaktorzonen bedarfsgemäß unterschiedliche Mengen an flüssigem Diphyl, nämlich zur Vorwärmzone: 100 m³/h, zur Hauptreaktionszone 2000 m³/h und zur Nachreaktionszone 200 m³/h.

Das teils flüssig, teils dampfförmig aus den Bündeln der einzelnen Reaktorzonen austretende Diphyl wird über eine gemeinsame Sammelleitung (14) in die Dampftrommel (13) zurückgeführt. In der Dampftrommel werden Dampf- und Flüssigphase voneinander getrennt und die Flüssigkeit steht für eine erneute Umwälzung zur Verfügung. Der Druck in der Dampftrommel beträgt 7,5 bar, welcher der Sattedampftemperatur von 370 °C entspricht. Die über die Leitung (15) abgelassene Diphyl dampfmeng e beträgt 400 000 kg/h.

Das aus der Dampftrommel (13) durch die Leitung (15) abgelassene dampfförmige Diphyl wird überwiegend in mehreren Kondensatoren (17) wieder verflüssigt, im Behälter (19) aufgefangen und über die Pumpe (20) zur Dampftrommel (13) zurückgeführt.

In einem der Kondensatoren wird die Kondensationswärme zur Erzeugung von gesättigtem Wasserdampf von 51 bar verwendet. In einem hierzu parallel geschalteten weiteren Kondensator wird der so erzeugte Sattedampf auf eine Temperatur von 330 °C überhitzt und steht somit für den Antrieb einer Dampfturbine zur Verfügung. Mit der durch die

Kondensation von 400.000 kg Diphyldampf stündlich übertragenen Wärme werden auf diese Weise rund 37 Tonnen überhitzten Wasserdampfes erzeugt.

Zur Beheizung der Destillation des Roh-PSA mit einem Wärmebedarf von 2000 kW wird ein weiterer Teil dampfförmigen Kühlfluids von 32.000 kg stündlicher Menge abgezogen. Das in den Wärmeverbrauchern kondensierte Kühlfluid gelangt über die Leitung (18a) zurück in das Kühlmittelsystem des Reaktors.

Beispiel 2:

Man arbeitet mit einer Verfahrensführung entsprechend Fig. 4. Die beiden Reaktoren (31) und (1) sind ausgelegt für einen stündlichen Volumenstrom an Trägergas (vorgewärmte Umgebungsluft) von 60 000 Nm³, das mit einer Menge von 7200 kg/h Orthoxylol als Einsatzstoff in dampfförmigem Zustand beladen ist. Die Temperatur des in den Röhrenreaktor (31) durch den Einlass (32) eintretenden Gasgemisches beträgt 143 °C.

Der Röhrenreaktor (31) besitzt 15 000 senkrecht angeordnete Stahlrohre (33) von 25 mm Innendurchmesser und 3,4 m Länge. Der Katalysator (34) im Innern der Rohre hat eine Füllhöhe von 3,1 m und besteht aus ringförmigen Trägerkörpern aus inertem keramischem Material von 7 mm Durchmesser und 7 mm Länge, die mit einer dünnen Schicht aus katalytischem Material, hauptsächlich bestehend aus Vanadiumpentoxid, versehen sind.

Das als Einsatzstoff dienende Gasgemisch aus vorgewärmter Luft und dampfförmigem Orthoxylol tritt in die Rohre (33) von oben mit einer Temperatur von 144 °C ein. Beim Durchströmen des oberen, katalysatorfreien Teiles der Rohre von etwa 150 mm Länge und der obersten 100 mm der Katalysatorfüllung wird das Gas in der Vorwärmzone (6) Reaktionstemperatur von 330 °C aufgewärmt.

Durch die anschließend einsetzende Reaktion erwärmt sich das Gas weiter und gibt nach Überschreiten der Kühlfluidtemperatur von 350 °C Wärme an die Rohrwand ab. In einer Höhe von 500 mm unterhalb des Eintritts in das Katalysatorbett erreicht das Gas seine höchste Temperatur von 410 °C (hot spot). Unterhalb des hot spots kühlt sich das Gas wieder ab und erreicht beim Verlassen der Rohre (33) eine Temperatur von 360 °C.

Beim Kontakt des eingesetzten Gasgemisches mit dem Katalysator (34) in der Hauptreaktionszone (7) reagiert das darin enthaltene Orthoxylol zu PSA und anderen Nebenprodukten, wobei Reaktionswärme freigesetzt wird. Die Reaktionsbedingungen sind so beschaffen, dass etwa 10 % des eingesetzten Orthoxylols unreakt den Röhrenreaktor (31) mit dem Reaktionsgas über die Leitung (38) verlassen.

Die bei einer erwarteten Umsetzung des eingesetzten Orthoxylols von 90 % durch das Kühlfluid aus dem Reaktor (31) abzuführende Wärmeleistung beträgt etwa 18 000 kW.

Der Kühlrohrreaktor (1) ist senkrecht angeordnet, wie in Fig. 4 dargestellt, wobei das Gasgemisch von oben her eintritt. Dieser Reaktor hat eine rechteckige Form von 3,2 m Breite und 3,1 m Tiefe, die Höhe beträgt etwa 4 m, wobei die Bauhöhen der gasseitigen Hauben am Eintritt und Austritt mit eingeschlossen sind. Im Innern des Reaktors (1) sind jeweils 2 Rippenrohr-Wärmeaustauscherbündel (3) oder 2 ungekühlte Elemente (9) auf gleicher Höhe nebeneinander angeordnet, wie weiter unten näher beschrieben.

Das Reaktionsgas aus dem Röhrenreaktor (31) umströmt im Kühlrohrreaktor (1) die Bündel (3) und die ungekühlten Elemente (9). Sowohl die Bündel als auch die Elemente sind auf ihrer Oberfläche mit einer katalytischen Masse beschichtet. Beim Kontakt des Gasgemisches mit dem Katalysator reagiert das darin enthaltene Orthoxylol und die im Röhrenreaktor (31) gebildete Zwischenprodukte mit dem ebenfalls enthaltenen Sauerstoff zu PSA und anderen Nebenprodukten, wobei Reaktionswärme freigesetzt wird. Die im Reaktor (1) erzeugte Reaktionswärme beträgt etwa 3000 kW.

Der Reaktor (1) besitzt 20 Rippenrohr-Wärmeaustauscherbündel (3) und 10 Elemente (9) gebildet aus monolithischen Keramikkörpern in Wabenform ohne Kühlung. Die U-förmigen Rippenrohre (3) der Bündel sind auf ihrer äußeren Fläche mit einer katalytischen Schicht versehen, die Monolithkörper der Elemente (9) auf der Innenseite der Waben. Die katalytische Masse besteht bei beiden vorwiegend aus Vanadiumpentoxid

Die Bündel sind paarweise angeordnet. Den untersten 5 Bündelpaaren ist jeweils eine Lage ungekühlter Elemente (9) aus Monolithkörpern nachgeschaltet, die ebenfalls paarweise angeordnet sind.

Die Rohre (3) der Bündel sind im Innern von Diphyl durchströmt, welches durch Verdampfen die Reaktionswärme aufnimmt, wodurch die Katalysatortemperatur gleich gehalten werden kann.

Jedes Bündel ist mit 21 parallel angeordneten U-Rohren (3) bestückt. Die U-förmigen Rippenrohre haben einen Außendurchmesser von 30 mm und eine Wandstärke von 2 mm, die gerade Rohrlänge beträgt 3,0 m. Die Rippen haben 60 mm Außendurchmesser und 1 mm Dicke. Der Werkstoff für Rippen und Kernrohre ist Stahl. Der Abstand zweier benachbarter Rippen beträgt 1,5 mm, so dass jedes U-Rohr 2400 Rippen aufweist. Die mit einer katalytischen Beschichtung versehene Rippenoberfläche eines jeden Bündels beträgt 218, 5 m².

Bedingt durch die erforderlichen Temperaturdifferenzen zum Wärmetransport innerhalb der Rohrwand und in der Rippe sowie zwischen Rohrwand und dem verdampfenden Diphyl steigt die Temperatur von der Rohrrinnenseite zum Rippenrand hin an. Sie beträgt bei diesem Beispiel 350 °C für die verdampfende Flüssigkeit, 350,5 °C für die Rippe am Rippenfuß und 360 °C am Rippenrand.

Die ungekühlten Elemente bestehen aus katalytisch beschichteten Monolithen von 150 x 150 x 150 mm Kantenlänge in Wabenform. Da in den Waben die freigesetzte Reaktionswärme nicht abgeführt wird, erwärmt sich das Gas beim Durchströmen eines Monolithen um 1 bis 5 °C. Diese höhere Temperatur baut sich beim Durchströmen des nachfolgenden, gekühlten Bündels durch Wärmeabgabe an den berippten Rohren wieder ab.

Durch eine günstige, jeweils um 180 °C versetzte Anordnung eines jeden Bündelpaares gegenüber dem im Gasstrom vorhergehenden und nachfolgenden beträgt die Bauhöhe der gesamten Reaktionszone (8) 2,1 m.

Die Diphyl-Umwälzpumpe (12) saugt das für die Kühlung der Reaktorrohre benötigte flüssige Diphyl aus einer Dampftrommel (13) an, welche 10 m Höhe oberhalb der Pumpe aufgestellt ist. Sie fördert 250 m³/h.

Das teils flüssig, teils dampfförmig aus den Bündeln über die Leitungen (14a) und (14b) austretende Diphyl wird über eine gemeinsame Sammelleitung (14) in die Dampftrommel

(13) zurückgeführt. In der Dampftrammel werden Dampf- und Flüssigphase voneinander getrennt und die Flüssigkeit steht für eine erneute Umwälzung zur Verfügung. Der Druck in der Dampftrammel wird durch ein Drosselventil (16) in der Dampfaustrittsleitung (15), welches von einem Druckregler (22) über eine Impulsleitung (23) betätigt wird, konstant auf einem Druck von 5,6 bar gehalten, welcher der Sattdampftemperatur von 350 °C entspricht. Die über die Leitung (15) abgelassene Diphyldampfmenge beträgt etwa 45 000 kg/h. Der Förderdruck der Pumpe zur Überwindung der Strömungswiderstände in den Bündeln mit den eingebauten Drosselkörpern sowie den Diphyl zu- und abführenden Rohrleitungen beträgt 1 bar.

Das aus der Dampftrammel (13) durch die Leitung (15) abgelassene dampfförmige Diphyl wird überwiegend in einem Kondensator (17) wieder verflüssigt, im Behälter (19) aufgefangen und über die Pumpe (20) zur Dampftrammel (13) zurückgefördert. Hierbei wird die Kondensationswärme zur Erzeugung von gesättigtem Wasserdampf von 51 bar verwendet. Mit der durch die Kondensation von 45 000 kg/h Diphyldampf übertragene Wärme werden auf diese Weise 4 t/h Wasserdampf erzeugt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum katalytischen Erzeugen von organischen Stoffen durch partielle Oxidation eines organischen Einsatzstoffes in Gegenwart von molekularem Sauerstoff bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 500 °C in einem oder mehreren, in Serie geschalteten, einen Katalysator enthaltenden Reaktoren zur Erzeugung eines gasförmigen Produktgemisches, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Reaktor als Kühlrohrreaktor mit von Kühlfluid durchströmten Kühlrohren ausgebildet ist, wobei im Kühlrohrreaktor 40 bis 100 Gew. -% der Gesamtmenge des Katalysators auf der Außenseite der Kühlrohre als Beschichtung angeordnet ist und das den Einsatzstoff und den molekularen Sauerstoff enthaltende Einsatzgemisch mit den Katalysatorschichten in Kontakt kommt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Kühlrohrreaktor mindestens die Hälfte der Kühlrohre als Rippenrohre mit an der Außenseite vorspringenden Rippen ausgebildet sind, wobei die Rippen mindestens teilweise mit Katalysator beschichtet sind.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 10 Gew. -% der gesamten Katalysatormenge des Kühlrohrreaktors als Beschichtung auf den Rippen aufgebracht ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass sich 5 bis 40 Gew. -% der gesamten Katalysatormenge des Kühlrohrreaktors auf ungekühlten Metallflächen befinden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass das Einsatzgemisch im wesentlichen vertikal durch den Kühlrohrreaktor strömt und die Kühlrohre teilweise horizontal im Reaktor angeordnet sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kühlfluid als Flüssigkeit in die Kühlrohre des Kühlrohrreaktors eintritt und in den Kühlrohren teilweise verdampft.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysator- Beschichtungen im Kühlrohrreaktor Schichtdicken im Bereich von 0,05 bis 5 mm aufweisen.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Kühlsysteme vorhanden sind, welche Kühlfluid zu den Kühlrohren des Kühlrohrreaktors fördern und daraus abziehen.
9. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass im Kühlrohrreaktor einer der Stoffe Phthalsäure-Anhydrid (PSA), Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Essigsäure oder Anthrachinon mindestens teilweise erzeugt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass der Kühlrohrreaktor mit mindestens einem anderen Reaktor zusammenwirkt, der dem Kühlreaktor vor- oder nachgeschaltet ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der andere Reaktor einen Vielrohrreaktor mit einer Katalysatorschüttung in den Rohren, ein Wirbelschichtreaktor oder ein Flüssigkeitsphasenreaktor ist.

Fig. 1

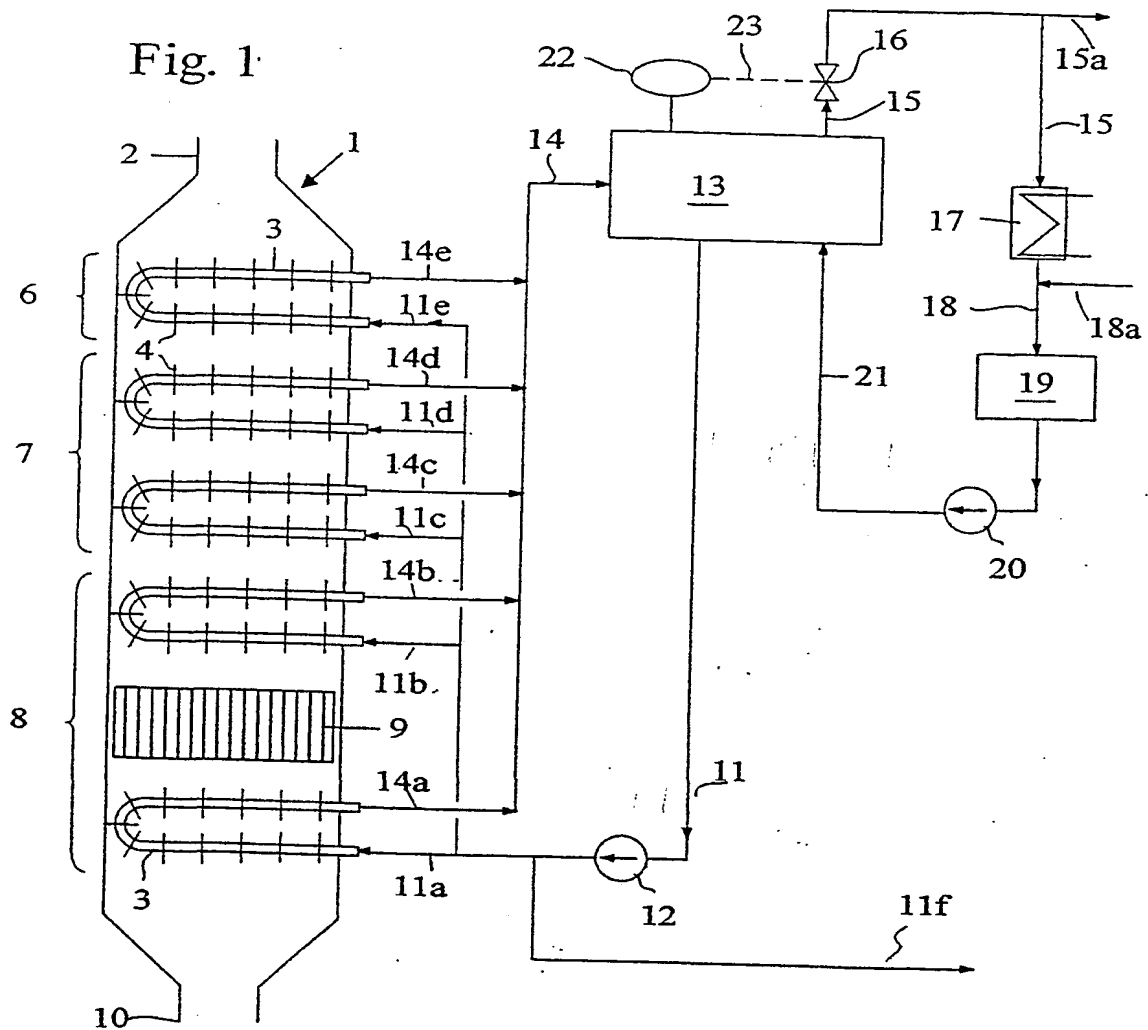
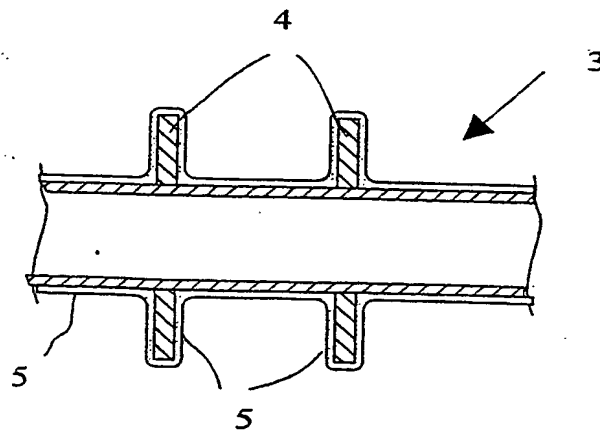
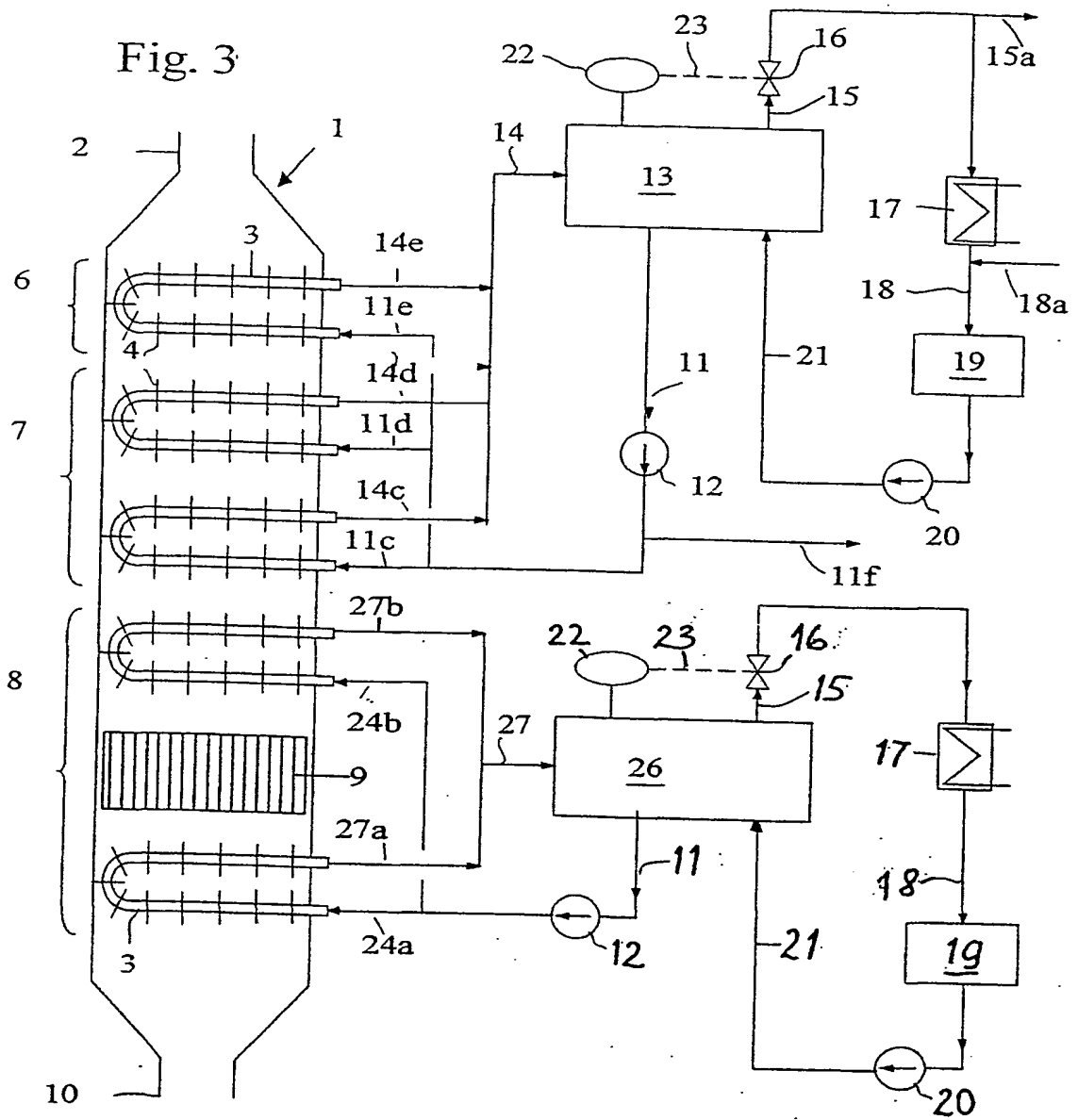


Fig. 2



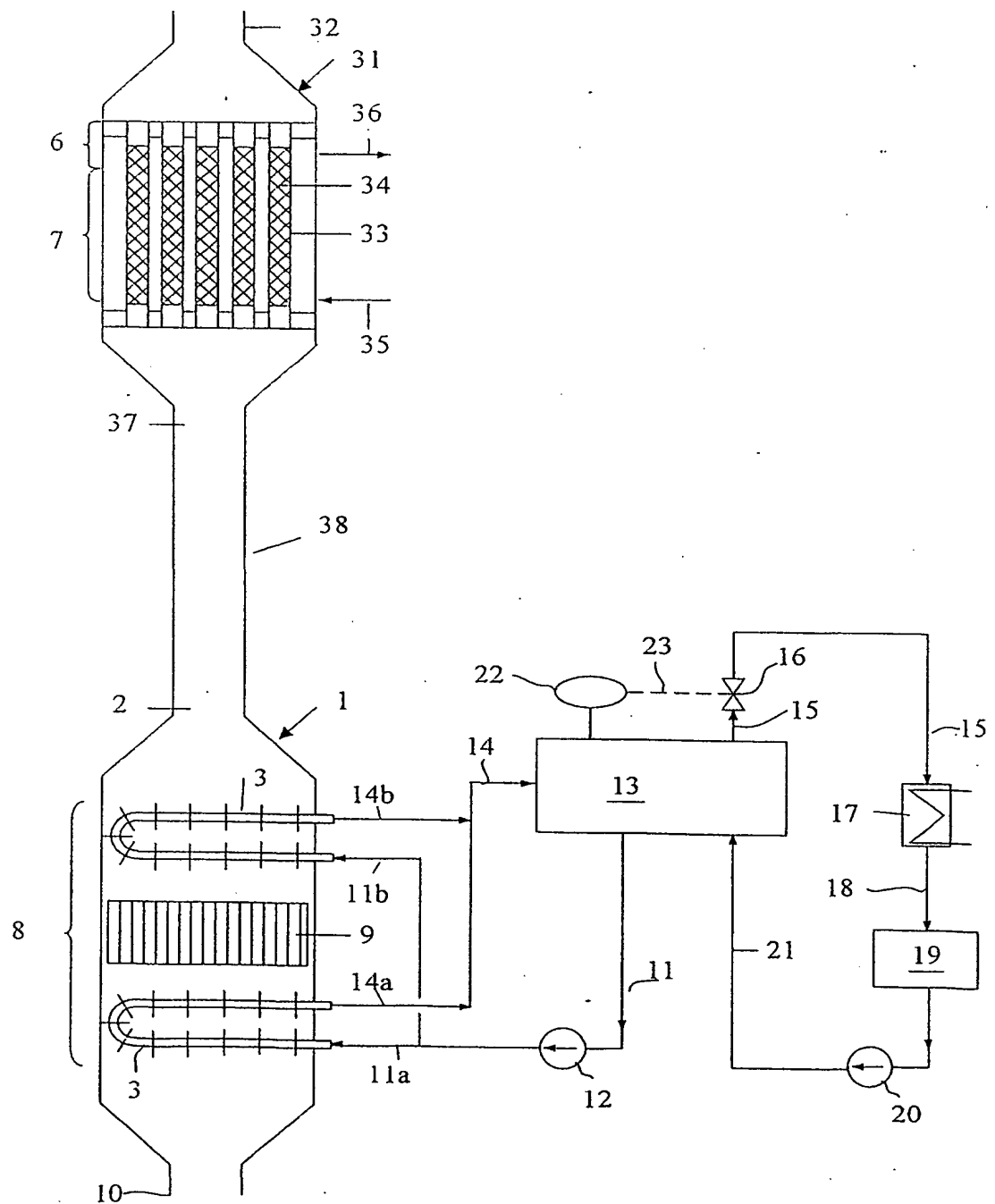
ERSATZBLATT (REGEL 26)

Fig. 3



ERSATZBLATT (REGEL 26)

Fig. 4



ERSATZBLATT (REGEL 26)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Februar 2002 (14.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/12158 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 51/265**,
51/25, 57/05, 63/16, 63/26, B01J 8/04, 8/18, 8/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08002

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juli 2001 (11.07.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 38 755.1 9. August 2000 (09.08.2000) DE
101 04 406.2 1. Februar 2001 (01.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **MG TECHNOLOGIES AG** [DE/DE]; Bockenheimer
Landstrasse 73-77, 60325 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRANZ, Volkev**
[DE/DE]; Kiesstrasse 29, 60486 Frankfurt/Main (DE).
DOMES, Helmüth [DE/DE]; Kölner Strasse 19, 63179
Obertshausen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MG TECHNOLOGIES AG**;
Bockenheimer Landstrasse 73-77, 60325 Frankfurt/Main
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 27. Juni 2002

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CATALYTICALLY PRODUCING ORGANIC SUBSTANCES BY PARTIAL OXIDATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM KATALYTISCHEN ERZEUGEN VON ORGANISCHEN STOFFEN DURCH PARTI-
ELLE OXIDATION

(57) Abstract: The invention relates to a method for catalytically producing organic substances by partial oxidation which is carried out in the gaseous phase in the presence of molecular oxygen at temperatures in the range of from 200 to 500 °C in at least one reactor that is configured as a cooled tubular reactor and that contains a catalyst. A coolant flows through the cooling pipes of the reactor and a gaseous mixed product is removed from the reactor. 40 to 100 % by weight of the total amount of the catalyst of the cooled tubular reactor are disposed on the exterior face of the cooling pipes in the form of a coating. The feedstock mixture containing the feedstock and the molecular oxygen is contacted with the catalytic layers. Preferably, at least half of the cooling pipes are designed as ribbed pipes with ribs projecting from the exterior of the pipe, and the ribs are at least partially coated with the catalyst.

(57) Zusammenfassung: Das Verfahren wird in der Gasphase in Gegenwart von molekularem Sauerstoff bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 500 °C in mindestens einem Reaktor durchgeführt, der als Kühlrohrreaktor ausgebildet ist und einen Katalysator enthält. Die Kühlrohre des Reaktors werden von Kühlflüssigkeit durchströmt und aus dem Reaktor wird ein gasförmiges Produktgemisch abgezogen. 40 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge des Katalysators des Kühlrohrreaktors sind auf der Außenseite der Kühlrohre als Beschichtung angeordnet, wobei das den Einsatzstoff und den molekularen Sauerstoff enthaltende Einsatzgemisch mit den Katalysatorschichten in Kontakt kommt. Vorzugsweise sind mindestens die Hälfte der Kühlrohre als Rippenrohre mit an der Außenseite vorspringenden Rippen ausgebildet, wobei die Rippen mindestens teilweise mit Katalysator beschichtet sind.

WO 02/12158 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C51/265 C07C51/25 C07C57/05 C07C63/16 C07C63/26
B01J8/04 B01J8/18 B01J8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 728 821 A (NAT RES COUNCIL) 27 April 1955 (1955-04-27) page 1, line 60-76 page 4, line 38-64 claim 6 figure 9	1-3
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 197801 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E35, AN 1978-00874A XP002195799 & JP 52 136880 A (RICOH KK), 15 November 1977 (1977-11-15) abstract --- -/--	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2002

Date of mailing of the international search report

26/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int lional Application No
PCT/EP 01/08002

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 938 924 A (HERCULES INC) 1 September 1999 (1999-09-01) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/08002

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 728821	A	27-04-1955	NONE	
JP 52136880	A	15-11-1977	NONE	
EP 0938924	A	01-09-1999	EP CN	0938924 A1 1225850 A
				01-09-1999 18-08-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/265 C07C51/25 C07C57/05 C07C63/16 C07C63/26
B01J8/04 B01J8/18 B01J8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 728 821 A (NAT RES COUNCIL) 27. April 1955 (1955-04-27) Seite 1, Zeile 60-76 Seite 4, Zeile 38-64 Anspruch 6 Abbildung 9	1-3
A	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 197801 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E35, AN 1978-00874A XP002195799 & JP 52 136880 A (RICOH KK), 15. November 1977 (1977-11-15) Zusammenfassung --- -/--	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. April 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/04/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 938 924 A (HERCULES INC) 1. September 1999 (1999-09-01) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int: ionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 728821	A	27-04-1955	KEINE
JP 52136880	A	15-11-1977	KEINE
EP 0938924	A	01-09-1999	EP 0938924 A1 01-09-1999 CN 1225850 A 18-08-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)